

BIAXIALLY STRETCHED POLYESTER FILM

Patent Number: JP 59-171623

Publication date: 1984-09-28

Inventor(s): ICHIHASHI, Tetsuo et al

Applicant(s): TEIJIN KK

Application Number: JP 1983 0044281 1983 03 18

Abstract

PURPOSE: To obtain a biaxially stretched polyester film excellent in winding characteristics and surface smoothness and suitable for base film of magnetic recording mediums by adding a specific amount of practically spherical particles of colloidal silica having a specific average grain size to the polyester film.

CONSTITUTION: A polyester (preferably polyethylene terephthalate), containing 0.01-5wt% (preferably 0.1-1wt%) practically spherical particles of colloidal silica having an average grain size of 0.1-1μm, preferably 0.15-0.5μm, is molded into a sheet form and stretched in two stages to form a biaxially stretched film.

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
 ⑯ 公開特許公報 (A) 昭59-171623

⑮ Int. Cl.³ 識別記号 廈内整理番号 ⑯ 公開 昭和59年(1984)9月28日
 B 29 D 7/24 104 6653-4F
 G 11 B 5/70 B C W 102 7350-5D
 発明の数 1
 発明者 堀江滋
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯ 二軸延伸ポリエスチルフィルム ⑯ 発明者 堀江滋
 ⑯ 特 願 昭58-44281 松山市北吉田町77番地帝人株式
 ⑯ 出 願 昭58(1983)3月18日 会社松山工場内
 ⑯ 発明者 市橋哲夫 ⑯ 発明者 押田正博
 松山市北吉田町77番地帝人株式 松山市北吉田町77番地帝人株式
 会社松山工場内 会社松山工場内
 ⑯ 発明者 桐山勉 ⑯ 出願人 帝人株式会社
 松山市北吉田町77番地帝人株式 大阪市東区南本町1丁目11番地
 会社松山工場内 ⑯ 代理人 弁理士 前田純博

明細書

1. 発明の名称

二軸延伸ポリエスチルフィルム

2. 特許の請求範囲

(1) 0.1~1ミクロンの平均粒径(1次粒径)を有するコロイド状シリカに起因する実質的に球形の粒子を0.01~5重量%含有してなる二軸延伸ポリエスチルフィルム。
 (2) ポリエスチルフィルムが磁気記録媒体用ベースフィルムである特許請求の範囲第1項記載の二軸延伸ポリエスチルフィルム。
 (3) ポリエスチルフィルムがポリエチレンテレフタレートを主たる成分とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の二軸延伸ポリエスチルフィルム。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はフィルムの巻取り性及び取扱い性が良好であり、かつ磁気記録媒体用ベースフィルムとして再生時の出力変動やドロップアウトなどの欠

点の少ない二軸配向のポリエスチルフィルムに関するものである。

従来技術

一般にポリエスチル、特にポリエチレンテレフタレート、はその優れた力学特性、化学特性を有するため磁気テープ用、写真用、コンデンサー用などの基材フィルムとして広く用いられている。殊に磁性粉をバンダーと共に散布するかまたは磁性金属を蒸着などによってフィルム上に沈着、析出させて、磁気テープ、磁気ディスクとしてオーディオ、ビデオなどの磁気記録媒体としての需要が増大している。しかし同時に磁性層の厚みをできるだけ薄くする方向にあり、高密度の性能が要求される傾向にある。

この様な磁気記録媒体のベースとなるフィルムへの要求の高密度化にともなって、ベースフィルムの巻きじわの原因となる巻き姿、巻き特性の改良が必要となった。一方、磁性層の剥離化を行うとベースフィルム自体の凹凸が磁性層表面にもそのまま現われやすく、この凹凸に起因して再生時の

出力変動やドロップアウトの発生が回避できなくなり、この結果ベースフィルム自体の表面平滑性が要求されている。

ポリエステルフィルムの表面特性を向上させる手段として従来から①ポリエステル合成時に使用する触媒などの一部または全部を反応過程で析出させて得た粒子含有ポリエステル組成物を製膜する方法（内部粒子析出方式）、②クレー、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化硅素などの不活性粒子を重合時または重合後に添加して得た粒子含有ポリエステル組成物を製膜する方法（外部粒子添加方式）が多く提案されている。

しかしながら、内部粒子析出方式では生成粒子の粒子量と粒子径をコントロールすることがきわめて困難である欠点を有している。また生成粒子は反応過程において幾分とも化学的に活性を有したものであって重合反応を同一反応装置にて繰返し実施することから、長時間運転を行うと前バッチからの残留ポリマーの影響により着色や粗大異物の発生等の好ましくない問題点を生じやすい。

これに対して特公昭53-45396号公報又は特公昭56-55424号公報に記載されているように、添加粒子の凝集防止を試みているが充分でなく、この場合酸化硅素が乾式法で得られた平均の一次粒径が100㎚以下のあるため、フィルムの滑り性が不足しており、フィルムの捲きじわが発生しやすいものであった。

本発明の目的

本発明者は前述の実情にかんがみフィルム表面が均一な凹凸を有し、かつフィルムの捲き姿、捲き特性を同時に満足し、特に磁気記録媒体ベースとして充分使用に耐えるポリエステルフィルムについて観察検討した結果、特定の粒子が存在したフィルムが優れたフィルム特性を有することを見い出し、本発明に到達した。

本発明の構成

本発明は約0.1～約1ミクロンの平均粒径（1次粒径）を有するコロイド状シリカに起因する実質的に球形の粒子を0.01～5重量%含有してなる二軸延伸ポリエステルフィルムである。

ポリエステル中に粗大粒子が含まれているとフィルムの成型工程において、フィルターの目づまり、フィルム破れが発生し、まだフィルムにした場合フィッシュアイ（魚の目状の微小欠点）や磁気テープにおけるドロップアウト等の問題が生じる。

また、外部粒子添加方式は粒子量と粒子径の選択が容易であり、且粒子がポリエステルに不溶、不活性であるため、長期運転時のポリマー特性や粒子状態が安定している有利性を有し、粒子種として好ましい部類のものである。

しかしながら、クレー、炭酸カルシウムなどは一般に天然品からなる粉碎物の添加であるため粗大粒子の混入によるフィルム表面の粗大突起の発生及び原料の品質安定性などの種々の問題がある。

また、酸化硅素に関しては、特公昭43-23960号公報の比較実施例に述べられている様に、分散性が極めて悪いために重合中あるいは押出機内での凝集が起こり、フィルムに成形したときフィルム表面に粗大突起をもたらす欠点があった。

本発明になるポリエステルフィルムの特異点は、特定の原料からなる粒子を含有させたことになる。理由は定かではないが、この粒子の使用によって、凝集による粗大突起のない均一なフィルム表面となり、また捲き特性に優れたフィルムとなる。

本発明でいうポリエステルとはフィルムとして成形しうるものであればどの様なものでも良く、たとえば、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリエチレン-PO-オキシベンゾエート、ポリ-1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート等が挙げられる。

もちろんこれらのポリエステルはホモポリエステルであっても、共重合ポリエステルであってもよく、共重合成分としてはたとえばジエチレングリコール、ネオベンチルグリコール、ポリアルキレングリコール等のジオール成分、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイ

ソフタル酸等のジカルボン酸成分、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多官能カルボン酸成分等が挙げられる。

本発明でいうコロイド状シリカとはケイ酸ナトウムを原料とし、アルカリ分を除去してゆく過程で生成した粒子であり、実質的に形状が球形のものである。

体積形状係数 ϕ を次式で定義すると、

$$D : \text{投影面における最大径} (\mu) \\ \phi = V / D^3$$

$$V : \text{該粒子の体積} (\mu^3)$$

粒子群全体の ϕ は各粒子の ϕ の相加平均で表わされる。 ϕ は $\pi/6$ に近づくほど球状に近づくが、 ϕ が $0.30 \sim 0.52$ であれば実質的に球状とみなせる。

本発明の粒子の平均粒径は $0.1 \sim 1 \mu$ であるが、 $0.15 \sim 0.5 \mu$ が好ましい。ここで平均粒径とは測定した全粒子の50重量%の点にある粒子の直径を意味し、粒子の電子顕微鏡写真または通常の沈降法による測定から計算できる。

ルムに好ましく用いられる。

実施例

以下に実施例をあげて本発明を詳述する。なお実施例での各特性値の測定は下記の方法に従った。

(1) 卷き姿

ポリエステルフィルム剥離後、巻ずれを発生しない程度の巻き硬さでロール状に巻き上げる際の「にきび状突起」の発生の有無を観察する。「にきび状突起」は肉眼で容易に識別できる程度（高さおよび直径が概略 0.5μ 以上）のものは、磁気テープの磁性層コーティング層が乗らないなどのトラブルが発生する。

0～1個/ μ ：磁気テープ用途として使用可

2～4個/ μ ：一般用途として使用可

5個/ μ 以上：実用使用不可

(2) 取扱い作業性

巻取り作業時のロールの巻きずれ、シワ入り、張力ハンチング等を総合的に判定した。

(3) フィッシュアイ

フィルムを偏光下の顕微鏡下で観察し、偏光の

平均粒径が 0.1μ 未満であると、フィルムの巻き特性が不良であるばかりでなく、ポリエステル中での凝集によるフィルム表面の粗大突起が多く、 1.0μ を超えるとフィルムの電気特性が悪化する。

フィルム中の粒子の含有量は $0.01 \sim 5$ 重量%であるが、 $0.05 \sim 3$ 重量%が好ましく、 $0.1 \sim 1$ 重量%が特に好ましい。含有量が 0.01 重量%であるとフィルムの巻き特性が不良であり、また5重量%を超えると、フィルムの透明性の低下、電気特性が悪化する。

本発明のポリエステルフィルムは、前記の粒子を含有したポリエステルを常法で溶融押出してシート状とした後、縦延伸、横延伸の2段延伸または縦延伸、横延伸、縦延伸の3段延伸および熱処理などを経て二軸延伸フィルムとすることによって得られる。

本発明のフィルムは従来から用いられるポリエステルフィルムのあらゆる用途に用いられるが、VTR用ベースフィルムやフロッピーディスク用ベースフィルムなどの磁気記録媒体用ベースフィ

かかる箇所に 5μ 以上の粒子が存在するものをフィッシュアイとして、次の様な判定をした。

特級：フィッシュアイが全くない。

1級：フィッシュアイが $1 \sim 10$ ヶ/ 50cm^2 存在する。

2級：フィッシュアイが $11 \sim 20$ ヶ/ 50cm^2 存在する。

3級：フィッシュアイが 30 ヶ/ 50cm^2 存在する。

なお特級及び1級のものが実用に供せられる。

(4) 摩耗性評価

1/2インチ巾の磁気テープのフィルム面側を 5μ のステンレス鋼SUS 304製固定ピン（表面粗さ 0.5μ ）に角度 90° （ラジアン）で接触させ、毎分 2m の速さで約 15cm 程度往復移動、摩擦させる。（この時入側テンション T_1 を 30g とした）

この操作を、くり返し往復20回測定後まさつ面に生じたスクラッチの程度を目視判定する。

この時スクラッチが殆どないか、わずかなものは○、全面に多数生じたものを×、その中間を△と3段階に判定する。

(5) 電気特性

[磁性層の形成]

下記に示す磁性粉末塗料をグラビアロールにより塗布し、ドクターナイフにより磁性塗料層をスムージングし、磁性塗料の未だ乾かぬ間に常法により磁気配向させ、しかる後オーブンに導びいて乾燥キュアリングする。更にカレンダー加工して塗布表面を均一にし約5μmの磁性層を形成した1/2インチ巾のテープを作成する。

磁性塗料の組成

Co含有酸化鉄粉末	100重量部
エスレックA(積水化学製塗化 ビニル-酢酸ビニル共重合体)	10重量部
ニッポラン2304(日本ポリウレタン 製ポリウレタンエラストマー)	10重量部
コロネットL(日本ポリウレタン 製ポリイソシアネート)	5重量部
レシチン	1重量部
M E K	75重量部
M I B K	75重量部

グリコール70重量部を添加し、更に酢酸マンガン4水銀0.04重量部、三酸化アンチモン0.03添加し、窒素雰囲気下150~230°Cに加熱し、エステル交換反応を終了させた。続いて得られた生成物にリン酸トリメチル0.03重量部を加え、さらに本発明で規定する範囲に入るよう所定の粒径のコロイド状シリカのエチレングリコール分散スラリーを所定量添加した。次いで系を徐々に減圧にし最終的には290°C、0.5mmHgの減圧下で塗縮合を行って、表-1に示した種々のポリエステルを得た。

さらにそれぞれのポリエステルをチップ化し、180°Cで乾燥後、295°Cで押出機によりシート化し、続いて95~130°Cで横延伸倍率3.0倍、横延伸倍率3.5倍に2軸延伸し、さらに200°Cで熱固定し厚さ15μmのフィルムとした。

いずれのフィルムも巻き姿、粗大突起となるフイッシュアイ、耐摩耗性とも良好で、磁気テープとして評価しても優れたものであった。

トルエン	75重量部
添加剤(潤滑剤) シリコン樹脂)	0.15重量部

[クロマ S/N]

磁気コーティングテープを下記の方法にて測定する。市販の家庭用VTRを用いて50%白レベル信号に100%クロマレベル信号を重畠した信号を記録し、その再生信号をシバソクノイズメーター925°Cを用いて測定を行う。なお、クロマS/Nの定義はシバソクの定義に従い次の通りである。

クロマS/N

$$-20 \log [E S (p-p) / E N (rms)] (dB)$$

$$\text{但し, } E S (p-p) = 0.714 V (p-p)$$

$$E N (rms) = \text{AMノイズ実効値電圧(V)}$$

実施例1~5

ジメチルテレフタレート 100重量部にエチレン

比較例1

平均粒径0.05μmのコロイド状シリカによる粒子量を1.5重量%とする以外は実施例1と同様な方法でフィルムを得た。

フィルムは巻き姿、取扱い作業性が良くなく、また耐摩耗性の面でも不充分であった。

比較例2~6

表-1に示した粒子径を有する各種物質を所定量含有させる以外は実施例1と同様な方法でフィルムを得た。

比較例2、3はフィッシュアイが多く、また比較例4、5及び6は耐摩耗性が不良であり、またいずれも電磁特性が本発明のフィルムより劣ったものであった。

表-1

	粒子生成物質	粒子径 (μ)	含有量 (重量%)	捲き姿 (個/ ml)	取扱い 作業性	フィッシュ アイ(級)	摩耗性 評価	電磁特性 (dB)	総合評価
実施例-1	コロイド状シリカ	0.15	2.0	1	良	特	○	+ 1.5	○
-2	"	0.15	4.5	0	良	1	○	+ 1.0	○
-3	"	0.50	0.5	0	良	特	○	+ 0.5	○
-4	"	0.85	0.05	0	良	1	○	+ 1.0	○
-5	"	0.85	1.0	0	良	1	○	標準	○
比較例-1	コロイド状シリカ	0.05	1.5	6	不良	1	△	+ 1.0	×
-2	乾式法酸化ケイ素	0.12	0.5	5	不良	3	○	- 0.8	×
-3	"	0.12	2.0	4	やや不良	3	○	- 1.8	×
-4	けいソウ土	0.90	0.5	1	良	2	×	- 1.5	×
-5	カリオン	0.30	0.3	3	良	1	×	- 1.0	×
-6	炭酸カルシウム	0.30	0.3	3	良	2	△	- 1.2	×

乾式法酸化ケイ素：四塩化ケイ素を燃焼させて得たもの